

TM-88394

M86-24769

Sampling methods for the determination of ferrous and ferric oxides in solidified slag. M. Ya. Melzhubzhskii. *Zavodskaya Lab.* 21, 289-94 (1955). —A considerable proportion of the FeO in the slag is oxidized by air to Fe₂O₃, and as a result the compn. of the solid and liquid slags appear different. The decompn. of FeO to Fe + Fe₂O₃ proceeds much slower than the oxidation of FeO. Solid slags which differ little in compn. from that of liquid slags can be obtained by casting the slag into a solid sampler with a horizontal channel, without access of air, and then rapidly cooling the outside of the samples with water. W. M. Sternberg

Use of complexons in chemical analysis. XLIV. Iodometric determination of higher oxides of lead and manganese. Rudolf Pribil and Jan Slav Cihalik. *Collection Czechoslov. Chem. Comm.* 20, 562-66 (1955) (in English). —See C.I. 49, 5291c. —XLV. **Paper ionophoresis of inorganic compounds.** Karel Macek and Rudolf Pribil. *Ibid.* 715-16. —See C.I. 49, 8730a. E. J. C.

Determination of magnesia in cement by the oxime method. Shinobu Miyajima (Onoda Cement Co., Onoda, Japan). *Analyst* 3, 323-8 (1954). —Gravimetric method: To the filtrate after removing Ca (by the method in Japanese Industrial Standards JIS-R5202 (1953)), add 1.25% oxime acetate at 70°. To each 100 ml. of this soln. add 1 ml. 28% NH₃ soln., and stir for 20 min. After standing 20-30 min., filter through a glass filter. Wash the ppt. with warm dil. NH₄OH (1:40) and dry at 105-110°. Volumetric method: Treat 0.5 g. of sample with HCl, and neutralize the soln. with NH₄OH to methyl red indicator, to ppt. Si, Al, and Fe. Repeat the pptn. and heat the combined filtrate and washings to boiling, to which add (NH₄)₂CO₃ to ppt. Ca and filter. Add oxime soln. at 70° and make ammoniacal to ppt. Mg oxinate. Titrate the Mg oxinate with Br according to Redmond (R. and Bright, C.I. 25, 1456; R., C.I. 27, 4755). Keihei Ueno

Powder diffraction standards for niobium pentoxide and tantalum pentoxide. L. K. Frevel and H. W. Rinn (Dow Chem. Co., Midland, Mich.). *Anal. Chem.* 27, 1329-30 (1955). —A re-exam. of powder diffraction data for Ta₂O₅ disclosed that Nb and Ta were the chief constituents of the com. sample used in the original investigation. New data have been obtained with Ta₂O₅ prepd. by direct oxidation of Ta metal and with a com. sample of Nb₂O₅. A. P.

The accuracy and reproducibility of chemical analysis. A. K. Babko. *Zavodskaya Lab.* 21, 299-77 (1955). —The results of the analyses of 5 silicate samples in 15 labs. are compared. Most errors were systematic in nature. The errors in detg. SiO₂ (about 1%) are due to imperfect dehydration of the silicic acid; the error in detg. R₂O₃ is due to the error in SiO₂ detn. and to the hygroscopicity of Al₂O₃. MgO detns. are fairly accurate, but the errors in detg. P₂O₅ are large. W. M. Sternberg

The conductometric determination of the decomposition of silicate melts. Carl Kröger and Klaus Lack (Tech. Hochschule, Aachen, Ger.). *Z. anorg. u. allgem. Chem.* 279, 361-12 (1955). —The decompn. of silicates in the molten state was studied by a conductometric method. The beginning of the decompn. was detd. by the resistances measured at two pairs of electrodes situated one above the other. The degree of decompn. was estd. from the temp.- and concn.-dependence of the cond. of the phase boundary. This method of detn. was tested by studying the systems PbO-B₂O₃ and PbO-B₂O₃-SiO₂. F. F. Kohlitz

Die konduktometrische Bestimmung der Entmischung von Silicatschmelzen

VON CARL KRÖGER UND KLAUS LIECK

Mit 7 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird ein Verfahren beschrieben, das gestattet, Entmischungen silicatischer Systeme im flüssigen Zustand durch Leitfähigkeitsmessungen zu erfassen. Dieses Verfahren ist an eine geeignete Versuchsmethodik und Meßzelle für die hohen Temperaturen gebunden. Der Entmischungsbeginn läßt sich aus den Temperaturgängen der an zwei übereinander liegenden Elektrodenpaaren gemessenen Widerstände exakt erfassen. Der Entmischungsgrad ist aus der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Leitvermögens der Grenzphasen abschätzbar. Die Prüfung des Verfahrens erfolgte an Hand der in den Systemen $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ und $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ auftretenden Mischungslücken.

Entmischungen silicatischer Systeme im schmelzflüssigen Zustand besitzen nicht nur theoretisches Interesse, sondern sind auch von recht erheblicher praktischer Bedeutung. Viele metallurgische und silicatische Schmelzprozesse sind von Entmischungen im flüssigen Zustand begleitet, wobei nicht nur die Gleichgewichtszustände, d. h. die Grenzen der Entmischbarkeit Bedeutung besitzen, sondern auch die vom physikalischen Zustand der Systeme abhängigen Entmischungsgeschwindigkeiten. Diese bestimmen weitgehend Art und Ausbildung der einzelnen Phasen während der Prozesse und somit die Einstellung von Ungleichgewichten. Diese spielen besonders eine Rolle in den hochviskosen, unterkühlten Schmelzen. Von grundlegender Bedeutung sind sie neuerdings bei der Herstellung des sogenannten Vycor-Glases¹⁾ geworden.

Die Verfahren zur Bestimmung und Verfolgung von Entmischungserscheinungen beruhen auf der Messung der mit diesen Vorgängen im Zusammenhang stehenden Effekte.

Als solche werden üblicherweise benutzt: Die Änderung des Wärmeinhaltes (thermische Analyse) und die des Volumens (dilatometrische Analyse). Da je nach der

¹⁾ H. P. HOOD u. M. E. NORDBERG, C. A. 31, 2766 (1937); Kan. Pat. Nr. 364 157. Corning Glass Works N.Y. DRP. Nr. 645 128 (1937), vgl. auch W. A. WEYL, Angew. Chem. 63, 86 (1951).

für das System gültigen Komponentenzahl der Entmischungsvorgang ein mono-, bi- oder polyvariantes Gleichgewicht darstellt, sind diese Effekte temperaturunabhängig oder -abhängig und die Genauigkeit der Bestimmung hängt von der Größe des Effektes und der Empfindlichkeit der Meßmethodik ab. In dieser Hinsicht bleiben in silicatischen Systemen die vorgenannten beiden Meßmethoden auch in ihrer Differentialform für den Entmischungsvorgang unbefriedigend.

Demgegenüber kann die „optische“ Methode, die Bestimmung der Entmischung durch den Trübungseffekt, sehr empfindlich gestaltet werden. Sie ist jedoch nicht immer anwendbar und bei höheren Temperaturen ($\approx > 950^\circ$) durch die zu stark werdende Eigenstrahlung der Schmelzen begrenzt. Ferner erfaßt sie nur den Anfangspunkt der Entmischung, nicht ihren weiteren Verlauf. Die „Abschreckmethode“ friert zwar den jeweils erreichten Zustand ein, die Resultate können jedoch durch den Einfrierungsvorgang beeinflusst werden. Es besteht daher Bedarf an einer weiteren Bestimmungsmethode, die diese Mängel vermeidet.

Von den weiteren bei der Entmischung sich ändernden Systemeigenschaften (z. B. Viskosität, Oberflächenspannung, Dielektrizitätskonstante, elektrische Leitfähigkeit usw.), erscheinen nur recht wenige für den gedachten Zweck brauchbar. Aus einer Untersuchung von SHARTSIS, SPINNER und CAPPS²⁾ an einigen optischen Gläsern und an einigen Alkali-, Zink- und Bleisilicaten und -boraten ist zu entnehmen, daß zwischen Entmischung und den für die Oberflächenspannung der Gemische gemessenen Werten sowie ihrer Temperaturabhängigkeit Beziehungen bestehen. Allerdings stehen die von ihnen z. B. für das System $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ gemachten Aussagen in Widerspruch zu den von GELLER und BUNTING³⁾ mittels der Abschreckmethode erhaltenen Ergebnissen. Auch ist zu beachten, daß die Oberflächenspannung durch thermische Effekte (wie z. B. Verdampfung aus der Oberfläche usw.) unkontrollierbar beeinflusst werden kann.

Erfolgversprechender erschien uns eine konduktometrische Meßmethode, da die elektrische Leitfähigkeit silicatischer Schmelzen ja stark von der Natur und der Konzentration der in ihnen enthaltenen Kationen abhängig ist. Die folgenden Untersuchungen zeigen, daß diese Methode in der Tat ein brauchbares Meßverfahren zur Charakterisierung des Entmischungszustandes silicatischer Systeme liefert.

1. Meßanordnung

Die zu wählende Meßanordnung mußte auf der Überlegung basieren, daß sich durch den Entmischungsvorgang die einheitliche Schmelze in zwei flüssige Phasen verschiedener Zusammensetzung und damit auch verschiedener Wichte und verschiedenen Ionengehaltes trennt. Diese Trennung geht nach SHARTSIS und CAPPS von der Oberfläche aus. Die primär gebildeten Keime der neuen Phase werden sich mit einer gewissen Geschwindigkeit zu mehr oder minder großen Tröpfchen entwickeln, die dann je nach der Viskosität der Hauptphase zu einer neuen Schicht zu-

²⁾ L. SHARTSIS, S. SPINNER u. W. CAPPS, J. Amer. ceram. Soc. 35, 155, 169 (1952).

³⁾ R. F. GELLER u. E. W. BUNTING, J. Res. nat. Bur. Standards 18, 585 (1937).

sammenfließen oder nicht. Im letzteren Fall wird sich ein dem STOKESchen Gesetz folgendes Sedimentgleichgewicht einstellen. Bringt man daher in einen, die homogene Schmelze enthaltenden Tiegel ein Elektrodenpaar, so muß bei fallender Temperatur nach Unterschreiten der Entmischungstemperatur (gute Trennung der beiden Phasen vorausgesetzt), je nach Stellung der Elektroden im Tiegel sich zwischen ihnen

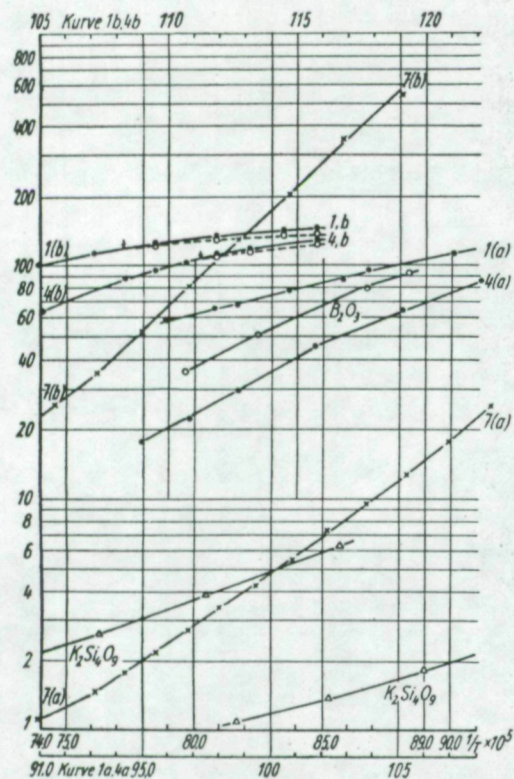


Abb. 1. Temperatur-Widerstandskurven homogener Schmelzen des Systems $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

der geringen Menge der schweren Phase nur geringfügig ändern. Der auf den Widerstandstemperaturkurven auftretende, durch die Entmischung bedingte Knick wird nur gering sein bzw. ist, bei ungeradlinigem Verlauf der Kurven, überhaupt nicht mehr zu erkennen (vgl. die ausgezogenen Kurven 1b, 4b, Abb. 1). Dies wird bei mehr im Inneren des Entmischungsgebietes liegenden Gemengen auch dann der Fall sein, wenn die Aussedimentation der zweiten Phase nur schwierig erfolgt.

die leichtere oder die schwerere Phase anreichern. Die damit verbundene Änderung in der Zusammensetzung müßte einen Knick in der Temperaturabhängigkeit der an diesem Elektrodenpaar gemessenen Widerstandswerte ergeben. In der Tat lassen sich auch solche Knicke beobachten (vgl. die ausgezogenen Kurven 3 und 2, Abb. 2). Das gilt jedoch nur, wenn die Ausgangsgemische inmitten des Entmischungsgebietes des Zustandsdiagramms liegen, so daß sich die beiden neu entstehenden Phasen in ihrer Zusammensetzung sehr stark von der Ausgangsmischung unterscheiden. Liegt dagegen die Ausgangsmischung am Rande des Entmischungsgebietes, so wird sich die Zusammensetzung z. B. durch Sedimentation

Nach RASCH und HINRICHSSEN⁴⁾ gilt für die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit κ bzw. des Widerstandes w .

$$\lg w = b/T + c,$$

wo b und c Konstante bedeuten. Der Gültigkeitsbereich dieser Beziehung ist in den einzelnen Systemen jedoch unterschiedlich (vgl. die Kurven Abb. 1). Während sie für Kaliumtetrasilicat über einen Temperaturbereich von 250°C praktisch zutrifft, ergeben die an Boroxyd gemessenen Werte eine schwach zur $1/T$ Achse gekrümmte Kurve. Solche Krümmungen, die sich auch durch zwei oder mehrere sich schneidende Gerade wiedergeben lassen, liegen auch bei den an den Gemischen des Systems $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ gemessenen Widerstandswerten vor. Knickpunkte auf den $\lg w - 1/T$ Geraden lassen also nicht so ohne weiteres auf eine Entmischung schließen, wie umgekehrt ein solcher Knickpunkt durch den Entmischungsvorgang in Fortfall kommen kann (vgl. ausgezogene Kurve II, Abb. 2).

Eine zur Verfolgung des Entmischungsvorganges brauchbare konduktometrische Meßanordnung läßt sich dagegen erhalten, wenn man statt eines Elektrodenpaares zwei Elektrodenpaare in einer gewissen Entfernung übereinander in der Schmelze anordnet. Dabei ist zu beachten, daß oberhalb und unterhalb der Elektroden stets gleichviel Schmelze zur gleichförmigen Ausbildung der Feldlinien vorliegen muß. In einer solchen Anordnung müssen sich bei auftretender Ent-

⁴⁾ E. RASCH u. F. HINRICHSSEN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 14, 41 (1908).

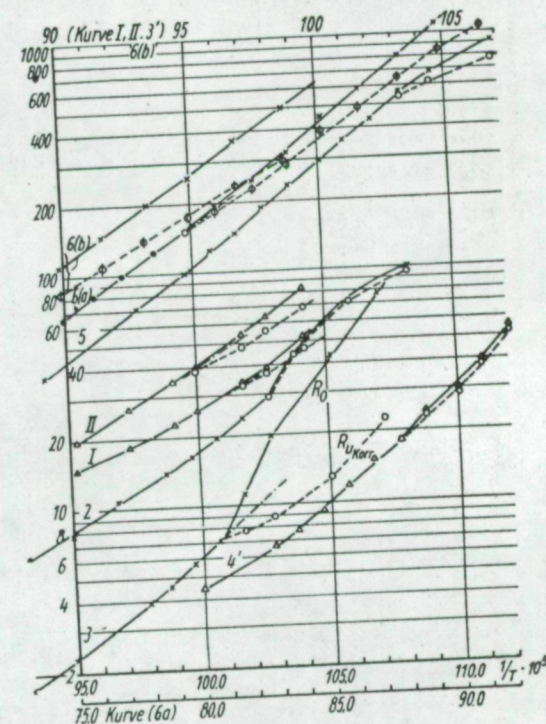


Abb. 2. Temperatur-Widerstandskurven entmischungsfähiger Schmelzen der Systeme $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ und $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

mischung mit nachfolgender Sedimentation in den Räumen zwischen den beiden Elektrodenpaaren unterschiedliche Zusammensetzungen und damit unterschiedliche Widerstandswerte einstellen. Liegt die Ausgangsmischung inmitten des Entmischungsfeldes des Zustandsdiagramms und ist die Sedimentationsgeschwindigkeit groß, so werden sich in den Elektrodenräumen jeweils die beiden Grenzphasen in zunehmender Menge ansammeln. Die hier gemessenen Widerstandswerte in Abhängigkeit von der Temperatur müssen schließlich den Werten dieser beiden Grenzphasen entsprechen. Ein solches Verhalten gibt Kurve 3 Abb. 2 wieder. Man sieht, wie beim Entmischungspunkt die am oberen (R_0) und unteren (R_u) Elektrodenpaar gemessenen Widerstandswerte auseinander gehen, bis schließlich Werte erhalten werden, die den beiden (nun mit der Temperatur in ihrer Zusammensetzung fast unveränderlich bleibenden) Grenzphasen entsprechen. Anders liegen die Verhältnisse jedoch, wenn die Zusammensetzung der Ausgangsschmelze sich der Randzone des Entmischungsgebietes nähert. Je mehr dies der Fall ist und je steiler die Grenzkurven der Entmischung im tx-Diagramm verlaufen, um so geringer wird die Menge der sich ausscheidenden zweiten Phase und desto geringer die unterschiedliche Differenzierung zwischen den beiden Elektrodenpaaren. Bei rascher Sedimentation bzw. raschem Aufschwimmen würden in diesen Fällen die geringen Mengen der schweren Phase völlig zu Boden sinken bzw. die der leichteren ganz aufsteigen. Im Endeffekt würde somit in den beiden Elektrodenräumen ein und dieselbe Phase vorliegen, und eine Differenzierung in den Widerstandswerten wird erst eintreten können, wenn die Menge der zweiten Phase so groß geworden ist, daß sie in den Elektrodenraum des oberen bzw. unteren Elektrodenpaares hineinreicht. Bei unvollständiger Sedimentation, die mehr oder weniger stets vorliegen dürfte, wird sich jedoch stets ein gewisses Sedimentationsgleichgewicht einstellen, so daß mehr oder weniger doch eine unterschiedliche Differenzierung in den beiden Elektrodenräumen vorliegt.

Aus Vorstehendem ist ersichtlich, daß Größe und Anordnung der beiden Elektrodenpaare in den Schmelzen auf die Durchführung des Verfahrens von Einfluß sind. Es wurde deshalb nach Klärung sonstiger experimenteller Schwierigkeiten mit zwei unterschiedlichen Meßzellen experimentiert.

Die erstere enthält zwei konzentrisch angeordnete Platinband-Ringelektroden von 10 mm Breite. Abstand der Einzelelektroden und der Elektrodenpaare 10 mm. Bei einem Innendurchmesser des Tiegels von 28 mm war somit eine Schmelzstandhöhe von mindestens 35 mm erforderlich. Ferner bildeten die gegen die Schmelze isolierten Elektrodenzuführungen und der gleichmäßige Elektrodensitz eine Quelle steter Schwierigkeiten.

Die zweite Meßzelle, die endgültig übernommen wurde, enthält in Tonerdetiegeln von 70 mm Höhe und 28 mm innerem Durchmesser Pt/Rh-Elektroden (20% Rhodium) von nur 5 mm Höhe (10 mm Breite, 0,8 mm Dicke). An die Rückwand dieser Elektroden waren als Halterungen Pt/Rh-Stäbe (1,2 mm Durchmesser, 50–70 mm Länge) angeschweißt. Diese Halterungen wurden durch Bohrungen (8 bzw. 18 mm vom Tiegelbodenansatz) geführt und an der Außenwand des Tiegels hochgezogen. Dort wurden sie in gleicher Weise wie in den Durchbohrungen mit besonders fein gepulverter MARQUARDT-Masse festgekittet. An diese Halterungen schlossen sich die Pt-Zuleitungsdrähte an. Der senkrechte Abstand zwischen den beiden um 90° versetzten Elektrodenpaaren betrug 5 mm, der gegenseitige Abstand der Elektroden 20–24 mm. Die Schmelzstandhöhe betrug somit nur etwa 20 mm (vom Tiegelbodenansatz). Der elektrische Widerstand beider Elektrodenpaare einschließlich der Zuleitungen war der gleiche (1,3 Ω bei 20°, 2,55 Ω bei 1000°) und war zu vernachlässigen. Da der Oberflächenzustand der Elektroden auf die Leitfähigkeitsmessung von Einfluß ist, konnte, im Gegensatz zur ersten Meßzelle, im letzteren Falle stets mit frisch polierten Oberflächen gearbeitet werden. Eine Platinierung oder ein Beizen mit Königswasser bzw. Kaliumhydrogensulfatschmelzen hatte sich nicht bewährt.

Oberhalb der Meßzelle war noch ein Wärmeschutz aus MARQUARDT-Masse angebracht. Das Tonerdeschutzrohr zur Aufnahme des Thermoelementschutzrohres lag bei der Meßzelle 2 an der Innenwandung des Tiegels, die Meßstelle zwischen den beiden Elektrodenpaaren. In der ersten Meßstelle war das Thermoelement in das die Innenelektroden tragende Tonerderohr eingeführt. Lage der Meßstelle wie oben.

Zur Beheizung der Meßzelle 2 diente ein elektrischer Röhrenofen mit Platin-Rhodiumdraht-Innenwicklung und ausreichender temperaturkonstanter Zone. Demgegenüber war für die Beheizung der Meßzelle 1 ein entsprechender Elektrofen, aber in Tiegelform verwandt worden. Bei der größeren Höhe der Beschickung war daher hier ein Temperaturgefälle von dem unteren zum oberen Elektrodenpaar nicht zu vermeiden. Beide Öfen besaßen thermoelektrische Temperaturmessung und -regelung.

Außer der Wahl der geeigneten Meßzelle ergab sich für die Durchführung der Messungen mit den zwei Elektrodenpaaren noch folgende weitere Schwierigkeit. Da es nicht möglich ist, die beiden Elektrodenpaare, auch nicht bei der zweiten Meßzelle, so gleichmäßig herzurichten und in die Meßzelle einzubauen, daß gleiche Widerstandskapazitäten vorliegen, war das Verhältnis von R_0 zu R_u von 1 mehr oder weniger verschieden. Bei unseren Messungen ergaben sich R_0/R_u -Werte von ≈ 1 bis $\approx 1,3$. Dieses Widerstandsverhältnis sollte in homogenen Schmelzen von der Temperatur unabhängig sein. Dies war auch bei den in der Meßzelle 2 (Röhrenofen) durchgeführten Versuchen mit B_2O_3 , $K_2Si_4O_9$, $PbO-B_2O_3$ - und $PbO-B_2O_3-SiO_2$ -Gemischen der Fall mit Ausnahme einiger ternärer Gemische, bei denen eine schwache Temperaturabhängigkeit dieses Wertes beobachtet wurde (vgl. Abb. 3, Kurve a).

Eine Erklärung dafür steht aus. Sicher ist nicht ein von der Beheizung herrührendes Temperaturgefälle die Ursache, wie dies bei den Messungen in der Meßzelle 1 (Tiegelofen) der Fall war. Die Ermittlung der wahren Entmischungstemperatur wird auch durch

ein solches Temperaturgefälle (da andere Öfen oft nicht zur Verfügung stehen) und die dadurch etwa hervorgerufenen, den Sedimentationsvorgang hemmenden thermischen Strömungen nicht gestört, wenn nur, wie im vorliegenden Fall, die Temperaturmeßstelle inmitten des Temperaturgefälles liegt. Dies konnte durch Vergleichsmessungen in beiden Anordnungen bestätigt werden. Allerdings mußte zur Ermittlung der wahren R_u -Werte der Temperatur-

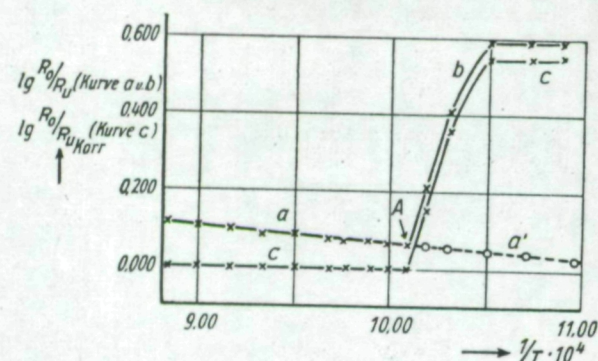


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des Widerstandsverhältnisses R_0/R_u bzw. $R_0/R_{u, \text{korr.}}$ für das Gemisch 3. (70% B_2O_3 , 5% SiO_2 , 25% PbO)

gang im R_0/R_u -Verhältnis wie folgt berücksichtigt werden. Entsprechend der Formel von RASCH und HINRICHSSEN muß für einen begrenzten Temperaturbereich gelten:

$$\lg R_0/R_u = B/T + C.$$

Es wurde daher das in den einzelnen Temperaturen gemessene Widerstandsverhältnis R_0/R_u (Mittel aus 3 bis 6 Bestimmungen) in Abhängigkeit von $1/T$ aufgetragen (Abb. 3). Die Gerade a entspricht der homogenen Schmelze. Ihre Neigung wird um so stärker sein, je größer

das wirksame Temperaturgefälle ist. Bei der Entmischungstemperatur knickt die Gerade ab (Ast b), während die Verlängerung der Geraden a über A hinaus (a') den Werten von R_0/R_u entspricht, die sich einstellen würden, wenn keine Entmischung eingetreten wäre ($R_0/R_{u, \text{korr.}}$). Aus diesen Werten läßt sich somit ein für das untere Elektrodenpaar korrigierter R_u -Wert ($R_{u, \text{korr.}}$) errechnen.

$$R_u \cdot (R_0/R_{u, \text{korr.}}) = R_{u, \text{korr.}}$$

Die $R_{u, \text{korr.}}$ -Werte stellen also die auf die Kapazität des oberen Elektrodenpaares bezogenen am unteren Elektrodenpaar gemessenen Widerstandswerte dar. Solange die Schmelze homogen ist, ist daher $R_0/R_u = 1$, $\lg R_0/R_u = 0$. (Kurve c, Bild 3). Der Grad der Entmischung ergibt sich somit aus dem Knickwinkel der Geraden c mit der Null-Linie (vgl. auch Abb. 5).

In Einstoffschmelzen und homogen bleibenden Mehrstoffschmelzen ist also $R_0/R_{u, \text{korr.}}$ über den gesamten Temperaturbereich = 1 (vgl. die Kurven Abb. 1). Bei Entmischung spalten sich demnach diese Widerstands-Temperatur-Kurven in 2 Äste (vgl. Abb. 2), wobei der gestrichelte Ast die Werte für $R_{u, \text{korr.}}$ wiedergibt.

Zur Widerstandsmessung selbst waren die Meßzellen in eine WHEATSTONESche Brücke eingebaut (Speisespannung 3,5 Volt, Wechselstrom 50 Hz). Da während der Messung selbst keine Kapazitätsänderungen der Zelle auftreten, konnte auf die Parallelschaltung eines Kondensators verzichtet werden. Die Brückenspannung wurde nicht direkt gemessen, sondern mittels eines Röhrenverstärkers verstärkt. (AFZ-Röhre mit Übertrager 1:4 im Ausgang). Die Sekundärspule des Übertragers war mit einem Voltmeter (Ruskavo 5) als Nullinstrument verbunden, das auf Skalenmitte eingestellt und geeicht war.

2. Versuchsdurchführung

Zur Messung gelangten vorgeschmolzene und homogenisierte Gemische der Ausgangskomponenten. Im allgemeinen wurde so viel Substanz in die Meßzelle 2 eingewogen, daß etwa $16,3 \text{ cm}^3$ Schmelze vorlagen. Darauf wurde auf eine Temperatur angeheizt, die 80 bis 100° oberhalb der zu erwartenden Entmischungstemperatur lag. Bei konstanter Temperatur wurden sodann im Zeitabstand von 10 Minuten abwechselnd der Widerstand am oberen und unteren Elektrodenpaar abgelesen bis Konstanz der Werte eingetreten war. Dies war im allgemeinen beim Übergang von einer Temperatur auf eine um etwa 10 bis 30° niedrigere in einer Stunde der Fall. Der erreichbare Entmischungszustand (s. oben) stellt sich also kurzzeitig (1 Stunde) ein. Um den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeitsänderung vor und nach Unterschreiten der Entmischungstemperatur bestimmen zu können, wurden die Widerstandswerte einer Mischung bei 6 bis 12, jeweils um 10 bis 30° gesenkten Temperaturen fortlaufend gemessen. Die Dauer eines solchen Versuches erstreckte sich somit bis zu 15 Stunden, und sein Verlauf ist durch Treppenkurven der in Abb. 4 wiedergegebenen

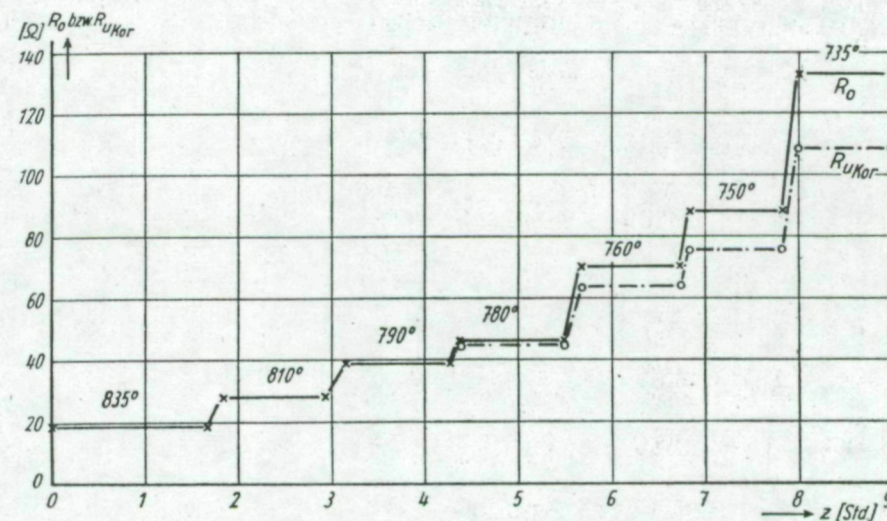


Abb. 4. Gemisch IV. (64% B_2O_3)

Art charakterisiert, wobei R_0 bzw. $R_{u, \text{korr.}}$ oder deren Logarithmen in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen werden. Die Entmischung macht sich hier durch ein Auseinandergehen der Treppenstufen bemerkbar. Die genaue Lage der Entmischungstemperatur ergibt sich aus den gemäß Abb. 3 ermittelten Knickpunkten (vgl. Abb. 5).

Nach Beendigung eines Versuches wurde erneut aufgeheizt und durch Zusatz von Bleioxyd bzw. Quarz oder Boroxyd das nächste Gemisch eingestellt und nach erreichter Homogenisierung vermessen. Zum Schluß wurde wieder aufgeheizt und die dünnflüssige Schmelze ausgegossen. Anschließend wurde der Tiegel mit konz. Natronlauge gereinigt.

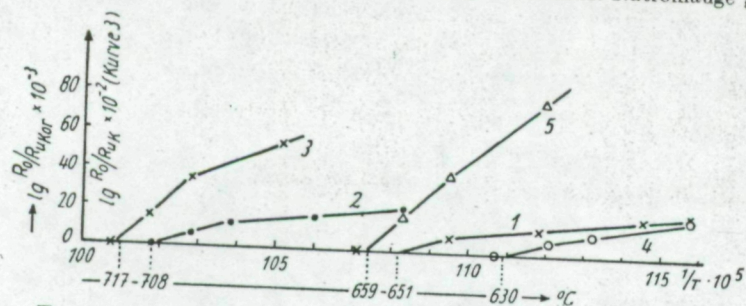


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Widerstandsverhältnisses $R_0/R_{u.korr.}$ für entmischungsfähige Schmelzen des Systems $PbO-B_2O_3-SiO_2$

Fast für eine jede Versuchsreihe mußte die Meßzelle neu hergerichtet werden. Auf die jedesmalige Bestimmung der Zellkonstanten wurde daher verzichtet. Die gemessenen Leitfähigkeitswerte stellen daher keine Absolutwerte dar. Dies ist auch für den beabsichtigten Zweck nicht erforderlich, da der Entmischungseffekt sich bereits aus den relativen Leitfähigkeitsänderungen ergibt.

3. System $PbO-B_2O_3$

Ausgangssubstanzen: Bleioxyd p. a. und geschmolzenes Boroxyd p. a. Die an fünf Mischungen, die wegen der Flüchtigkeit des Boroxydes stets mit einem 2proz. Überschuß an B_2O_3 eingeschmolzen wurden, in der Meßanordnung 1 ermittelten Entmischungstemperaturen gibt Tabelle 1. Abb. 6 ermöglicht den Vergleich mit den von GELLER und BUNTING³⁾ nach der Abschreckmethode ermittelten Werten.

Tabelle 1

Nr.	Gew.-% B_2O_3	%PbO	Entmisch. temp.	Widerstands-Temp. Verhalten
I	90	10	770	vgl. Kurve I, Bild 2
II	80	20	784	
III	70	30	785	—
IV	64	36	783	
V	60	40	770	

Wie man sieht, differieren diese Werte insbesondere an den seitlichen Grenzen. Die nach der Abschreckmethode erhaltenen Werte dürften daher nicht frei von Konzentrationsverschiebungen sein.

Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß die Entmischung in die 2 flüssigen Phasen (Gläser) auch noch unterhalb des bei $742^\circ C$ (GELLER, BUNTING, Abb. 6) liegenden Monotektikums: Schmelze $B \rightleftharpoons PbO \cdot 2 B_2O_3 + \text{Schmelze A}$, verfolgt werden kann.

Die Frage, ob eine vollständige Entmischung in zwei getrennte Schichten stattfindet oder ob sich ein der STOKESSchen Formel gehorchendes Sediment-Gleichgewicht von mehr oder minder großen Tröpf-

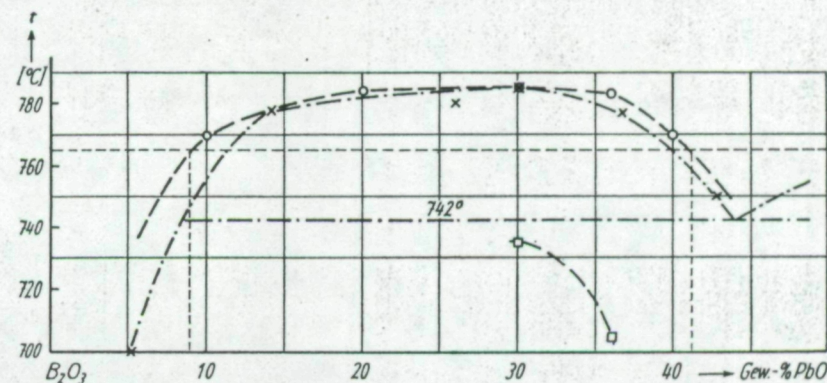


Abb. 6. Entmischungskurven des Systems $PbO-B_2O_3$. — x Werte von GELLER u. BUNTING, — o eigene Werte, — □ eigene Werte mit Zusatz von 1,6% SiO_2 u. 2,3% Al_2O_3

chen der im Unterschluß vorhandenen Phase in der anderen einstellt, kann wie folgt entschieden werden: Unter der Voraussetzung einer vollständigen Trennung in zwei Schichten läßt sich aus den Tiegelabmessungen, den eingesetzten Substanzmengen und den Grenzen der Mischungslücke berechnen, wann für die boroxydreichen Mischungen das obere, für die bleioxydreichen das untere Elektrodenpaar die Leitfähigkeitswerte der reinen homogenen Grenzsichten wiedergeben müßte. Es zeigte sich jedoch, daß die für gleiche Temperaturen gefundenen Werte in allen Fällen noch vom ursprünglichen Mischungsverhältnis abhängig waren.

Es kann also keine vollständige Auftrennung in 2 Flüssigkeitsschichten eingetreten sein. Wie weit die noch vorliegende Emulsion von einer vollständigen Schichtenbildung entfernt ist, läßt sich errechnen, wenn das Leitvermögen der Grenzschmelzen bekannt ist. Dieses ist aber aus der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der für die einzelnen homogenen Schmelzen bestimmten Widerstände errechenbar. Die Konstanten b und c der Formel von RASCH und HINRICHSSEN erwiesen sich bei den $PbO-B_2O_3$ -Gemischen in gewissen Grenzen so z. B. von 10–20 Mol.-% PbO dem PbO-Gehalt als proportional. Es lassen sich somit z. B. für die beiden bei 765° im Gleichgewicht befindlichen Schichten (obere Schicht mit 8,8 Gew.-% PbO, untere Schicht mit 41,2% PbO Abb. 6) die Widerstandswerte zu 320 und $37,2 \Omega$ errechnen, während der Ausgangsschmelze (30% PbO,

70% B_2O_3) ein Wert von 84Ω zukommt. Bezeichnet man mit x und y die Prozentgehalte an schwerer und leichter Phase, so ergibt sich aus der Relation

$$320x + 37,2y = 84 \cdot 100$$

x zu 16,5% d. h. zwischen dem oberen Elektrodenpaar befanden sich 16,5% der leichteren Phase. Nach der Hebelbeziehung hätten es jedoch 34,4% sein sollen d. h. die Sedimentation bzw. das Aufschwimmen hat nur unvollkommen stattgefunden, der erreichte Absatzgrad beträgt nur 48%.

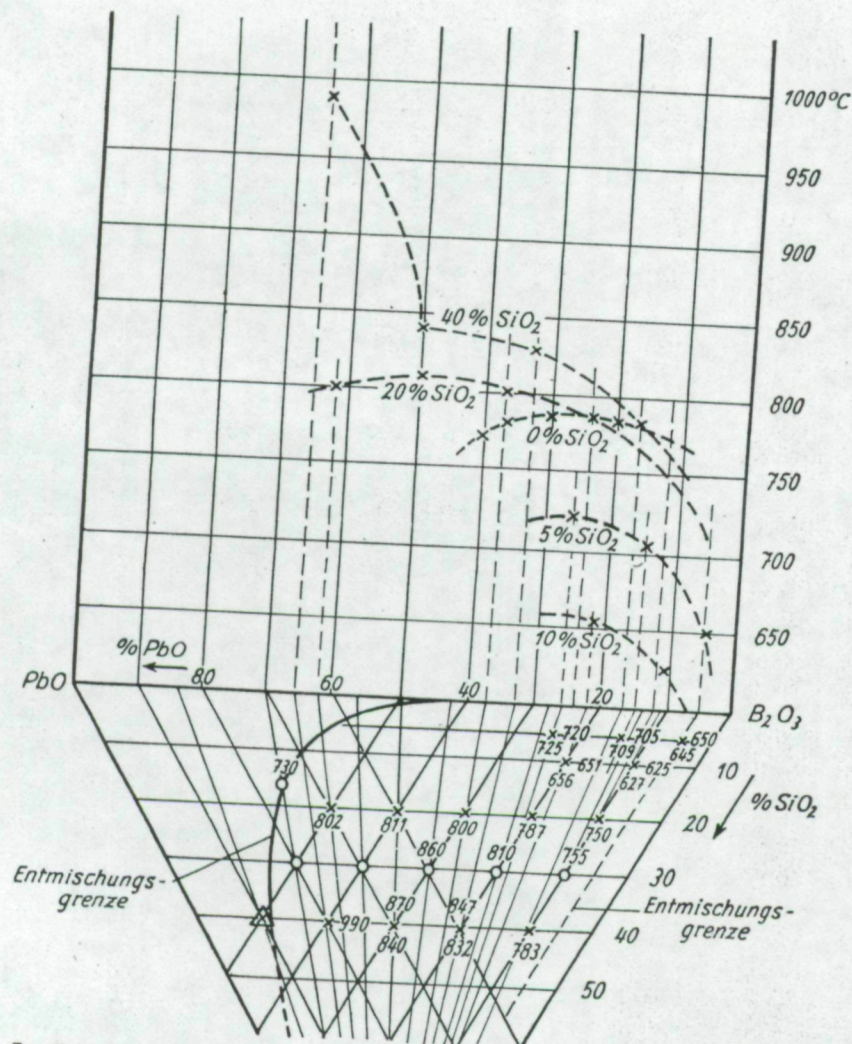


Abb. 7. Entmischungsgebiet im System $PbO-B_2O_3-SiO_2$. Entmischungstemperatur \times optische Methode, \times 800 konduktometr. Methode, \circ Abschreckmethode (GELLER u. BUNTING)

Die Schmelzen III und IV (Tabelle 1) wurden auch in der Meßzelle 2 untersucht, allerdings noch unter Verwendung von Pythagorastiegeln, die dabei angegriffen werden. Die in Lösung gegangenen SiO_2 - und Al_2O_3 -Mengen betrugen 1,64 bzw. 2,25%. Die an dem Gemisch 4' für R_0 und $R_{u \text{ kor.}}$ in Abhängigkeit von der Temperatur gemessenen Werte gibt die Kurve 4' in Abb. 2. Hier sind die durch die Entmischung bedingten Differenzen noch geringer durch die in dem quaternären System (in Analogie zum ternären System $PbO-B_2O_3-SiO_2$ vgl. Abb. 7) sich erheblich verbreiternde Mischungslücke. Die gefundenen Entmischungstemperaturen (vgl. die Quadrate Abb. 6) liegen um 45 bzw. 75° tiefer als im reinen binären System. Dies steht in Übereinstimmung mit dem im System $PbO-B_2O_3-SiO_2$ erhaltenen Befunden.

4. System $PbO-B_2O_3-SiO_2$

Ausgangstoffe wie im System $PbO-B_2O_3$, ferner reiner Quarzsand. Alle untersuchten Gemische wurden zum Ausgleich der Verflüchtigung mit einem Zuschlag von 1% Blei- und 2% Boroxyd bei 1000° erschmolzen. Die gemessenen Widerstandswerte R_0 und $R_{u \text{ kor.}}$ geben die Kurven 1 bis 7, Abb. 1 u. 2. Die zugehörigen Zusammensetzungen und Entmischungstemperaturen sind in Tabelle 2 aufgeführt, des weiteren auch die auf optischem Wege ermittelten Trübungstemperaturen (Spalte 2). Die Übereinstimmung zwischen beiden ist relativ gut.

Tabelle 2
Entmischungstemperaturen

Nr.	Mischung	1 kondukt.	2 optisch
1	90% B_2O_3 : 5% SiO_2 : 5% PbO	650	645
2	80% B_2O_3 : 5% SiO_2 : 15% PbO	705	709
3	70% B_2O_3 : 5% SiO_2 : 25% PbO	720 (717)	725
4	80% B_2O_3 : 10% SiO_2 : 10% PbO	625 (630)	627
5	70% B_2O_3 : 10% SiO_2 : 20% PbO	651 (659)	656
6	20% B_2O_3 : 40% SiO_2 : 40% PbO	990	nicht feststellbar
7	10% B_2O_3 : 40% SiO_2 : 50% PbO	keine Entm.	

Abb. 7 zeigt, daß durch den 5- und 10proz. SiO_2 -Zusatz die Entmischungstemperatur im System B_2O_3-PbO stark erniedrigt wird, während sie für die hoch SiO_2 -haltige Mischung 6 äußerst stark in die Höhe steigt. Es wurden daher noch für weitere Mischungen mit 20% und 40% SiO_2 -Gehalt die Entmischungstemperaturen optisch be-

stimmt und diese Werte wie auch die von GELLER und BUNTING⁵⁾ mittels der Abschreckmethode erhaltenen Werte in die Abb. 7 eingetragen. Man erkennt daraus, daß die Entmischungskuppe des tx-Diagramms des Systems $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ in der Nahe der $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ -Seite von einer Talsenke durchzogen sein muß. Abb. 7 zeigt noch, daß die von GELLER und BUNTING mittels der Abschreckmethode bestimmten Werte oft nicht unerheblich abweichen, so z. B. die Werte für folgende Mischungen:

	eig. Mess.	G u. B.
40% B_2O_3 40% SiO_2 20% PbO	832°	845/50°
30% B_2O_3 40% SiO_2 30% PbO	840°	865–75°

Dies ist auch ein Beweis dafür, daß die nach der Abschreckmethode erhaltenen Werte durch andere Methoden überprüft werden müssen.

Charakteristisch für den tx-Schnitt bei 40% SiO_2 (vgl. Abb. 7) ist, daß hier die Kurve der Entmischungstemperaturen einen starken Knick aufweist (sofern er nicht durch die wechselnde Versuchsmethodik bedingt ist). Die Mischung mit 20% B_2O_3 und 40% PbO besitzt die hohe Entmischungstemperatur von 990°. Daß es sich hier wirklich um eine Entmischung und keine Primärkristallisation handelt, erweist die Leitfähigkeitsmessung an der dieser Mischung benachbarten Mischung mit 10% B_2O_3 und 50% PbO (vgl. den Dreieckspunkt in Abb. 7) die außerhalb des Entmischungsbereiches liegt. Es zeigte sich, daß bei dieser Mischung das an sich im Temperaturbereich 1080 bis 640° konstante Widerstandsverhältnis R_0/R_u bei 860° eine Unstetigkeitsstelle aufwies. Diese Temperatur war über Nacht 12 Stunden konstant gehalten worden, wobei sich das Widerstandsverhältnis R_0/R_u bei gleichbleibendem Wert für R_0 von 1,33 auf 1,24 verkleinert hatte. Dies steht im Gegensatz zu allen anderen Messungen im Entmischungsgebiet (vgl. S. 308/9). Diese in 12 Stunden erfolgte Erhöhung des R_u -Wertes ist nur so zu deuten, daß in dieser Zeit ausgeschiedener Tridymit sedimentiert war.

Die Primärkristallisation läßt sich also von der Entmischung durch diesen Zeiteffekt bei der Widerstandsmessung in der vorliegenden Meßanordnung unterscheiden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung der Mittel zur Durchführung dieser Arbeit.

⁵⁾ R. F. GELLER u. E. N. BUNTING, J. Res. nat. Bur. Standards **23**, 275 (1939).

Aachen, Technische Hochschule, Institut für Brennstoffchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Oktober 1954.

I

Aus Bromda:
zwischen -10° und
Eigenschaften wie
wonnene Br_3O_8 .

Das „ Br_3O_8 “
analysiert. Die Ar
bei diesem Oxyd t

Bei dem
M. SCHMEISSEI
vermutlich hol
Zersetzlichkeit
nicht abtrennen

Ein ander
durch die mög
stoff in der Gli
in der Glimme
eine oberflächl
zu beobachten.
 -10° und $+10^\circ$
unteren Schiel
reagieren und
dation zu erreic

¹⁾ IV. Mitteil

²⁾ B. LEWIS

³⁾ R. SCHWA

NOTICE: This material may be protected by
copyright law (Title 17, U.S. Code).

1303

1/N

P-20

NASA TECHNICAL MEMORANDUM

NASA TM-88394

CONDUCTIMETRIC DETERMINATION OF DECOMPOSITION OF SILICATE MELTS

Kröger, C. and Lieck, K.

Translation of "Die konduktometrische Bestimmung
der Entmischung von Silicatschmelzen," Zeitschrift
für anorganische und allgemeine Chemie, Vol. 279, 1955,
pp. 300-312.

(NASA-TM-88394) CONDUCTIMETRIC
DETERMINATION OF DECOMPOSITION OF SILICATE
MELTS (National Aeronautics and Space
Administration) 20 p HC A02/MF A01 CSCL 07D

N86-24769

Unclas
G3/25 43100

NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION
WASHINGTON, D.C. 20546 MARCH 1986

STANDARD TITLE PAGE

1. Report No. NASA TM-88394	2. Government Accession No.	3. Recipient's Catalog No.	
4. Title and Subtitle CONDUCTIMETRIC DETERMINATION OF DECOMPOSITION OF SILICATE MELTS		5. Report Date March 1986	
		6. Performing Organization Code	
7. Author(s) C. Kröger and K. Lieck		8. Performing Organization Report No.	
		10. Work Unit No.	
9. Performing Organization Name and Address Leo Kanner Associates, Redwood City, CA 94063		11. Contract or Grant No. NASW-4005	
		12. Type of Report and Period Covered Translation	
12. Sponsoring Agency Name and Address NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION, WASHINGTON, D.C. 20546		14. Sponsoring Agency Code	
15. Supplementary Notes Translation of "Die konduktometrische Bestimmung der Entmischung von Silicatschmelzen," Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Vol. 279, 1955, pp. 300-312.			
16. Abstract Description of a procedure to detect decomposition of silicate systems in the liquid state by conductivity measurements. Onset of decomposition can be determined from the temperature curves of resistances measured on two pairs of electrodes, one above the other. Degree of decomposition can be estimated from temperature and concentration dependency of conductivity of phase boundaries. Procedure was tested with systems $PbO-B_2O_3$ and $PbO-B_2O_3-SiO_2$.			
17. Key Words (Selected by Author(s))		18. Distribution Statement Unclassified - unlimited	
19. Security Classif. (of this report) Unclassified	20. Security Classif. (of this page) Unclassified	21. No. of Pages 20	22.

CONDUCTIMETRIC DETERMINATION OF DISSOCIATION OF SILICATE MELTS

Kröger, C. and Lieck, K.

Institute for Fuel Chemistry, Technical University, Aachen

/300*

Summary

A procedure is described which makes it possible to detect dissociation** of silicate systems in the liquid state by conductivity measurements. This procedure is associated with a suitable test method and measurement cell for high temperatures. The start of dissociation can be determined exactly from the temperature paths of the resistances measured on two pairs of electrodes, one over the other. The degree of dissociation can be estimated from the temperature and concentration dependency of the conductivity of the boundary phases. The procedure was tested with the mixing gaps in the systems $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ and $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Dissociation of silicate systems in the molten state are of both theoretical interest and considerable practical significance. Many metallurgic and silicate melting processes are accompanied by dissociation in the liquid state, with significance attaching not only to the equilibrium states, i.e. the boundaries of dissociation, but also to the dissociation rates dependent on the physical state of the systems. These latter largely determine the kind and configuration of the individual phases during the processes, and thus the adjustment of disequilibria, which especially play a role in highly viscous, supercooled melts. They have recently become of fundamental importance in the production of so-called Vycor glass [1].

*Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

**Editor's note: dissociation should be decomposition throughout the text.

The procedures to determine and follow dissociation phenomena are based on measuring the effects associated with these processes.

Usually the following are used: The change in heat content (thermal analysis) and in volume (dilatometric analysis). Since the dissociation process represents a mono-, bi- or polyvariant equilibrium, depending on the system's number of components, /301 these effects are independent of or dependent on temperature and the accuracy of determination depends on the size of the effect and the sensitivity of the measurement method. In this respect, in silicate systems the two measurement methods above are also unsatisfactory in their differential form for the dissociation process.

By contrast, the "optical" method, i.e., determination of dissociation by the turbidity effect, can be very sensitive. But it is not always applicable and at higher temperatures (ca. > 950°C) it is limited by the excessive natural radiation of the melts. Moreover, it detects only the starting point of dissociation, not its further development. The "quenching method" certainly freezes the current achieved state, but the results can be influenced by the freezing process. Hence there is a need for another determination method that avoids these drawbacks.

Of the other system properties that change in dissociation (e.g. viscosity, surface tension, dielectric constant, electric conductivity, etc.), few seem usable for this purpose. A study by Shartsis, Spinner and Capps [2] on some optical glasses and some alkali, zinc and lead silicates and borates, shows relationships between dissociation and the values measured for the surface tension of the mixtures as well as their temperature dependency. However, their findings, e.g. for the system $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$, contradict those of Geller and Bunting [3] obtained by the quenching method. One should also note that the surface tension

can be uncontrollably affected by thermal effects (e.g. evaporation from the surface).

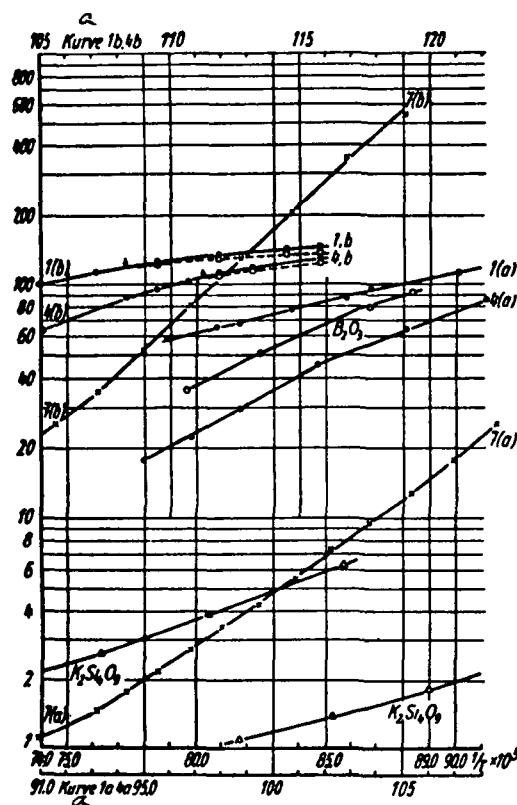
A conductimetric measurement method seemed more promising to us, since the electrical conductivity of silicate melts depends heavily on the nature and concentration of the cations they contain. The following investigations show that this method does indeed supply a usable measurement method to characterize the state of dissociation of silicate systems.

1. Measurement Setup

The measurement setup had to be selected based on the consideration that the dissociation process causes a uniform melt to separate into two liquid phases with different compositions and therefore also different specific gravities and ion contents. According to Shartsis and Capps, this separation starts from the surface. The primarily formed nuclei of the new phase will develop at a certain rate into more or less large droplets which then will or will not collect in a new layer, depending on /302 the viscosity of the main phase. In the latter case, a sediment equilibrium will develop following Stoke's law. If one therefore installs a pair of electrodes in a crucible containing the homogeneous melt, then as temperature falls below the dissociation point (assuming good separation of the two phases), depending on the position of the electrodes in the crucible the lighter or the heavier phase will become enriched between them. The associated change in composition should cause a kink in the temperature dependency of the resistance values measured at this pair of electrodes. Such kinks are indeed observed (see solid curves 3 and 2, Fig. 2). However, this applies only when the initial mixtures are within the dissociation range of the graph of state, so that the two developing phases differ very sharply in composition from the original mixture. But if the original mixture is at the edge of the dissociation region, the

Fig. 1. Temperature-resistance curves for homogeneous melts of the system $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_3$

Key:
a. curve



composition will change only slightly, e.g. by sedimentation of the small amount of the heavy phase. The kink appearing in the resistance temperature curves due to dissociation will be small, or even undetectable if the curve is not straight (see solid curves 1b, 4b, Fig. 1). This will also be the case for mixtures deeper within the dissociation region if the second phase can sediment out only with difficulty.

/303

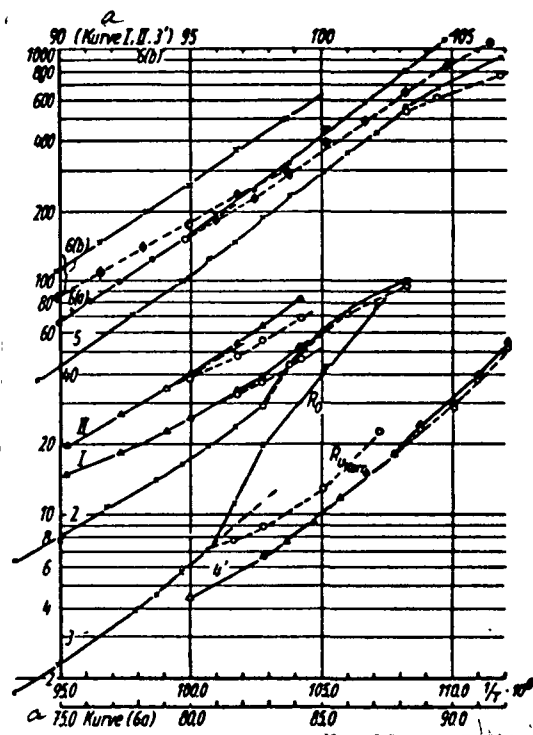
According to Rasch and Hinrichsen [4], the following applies for the temperature dependency of electric conductivity κ or resistance w :

$$\lg w = b/T + c,$$

where b and c are constants. The range of validity of this relationship, however, varies in individual systems (see curves in Fig. 1). While for potassium tetrasilicate it practically applies over a temperature range of 250°C , the values for boron

Fig. 2. Temperature-resistance curves for dissociable melts of the systems $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ and $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Key:
a. curve



oxide indicate a curve bending slightly towards the $1/T$ axis. Such curvatures, which are also reproduced by two or more intersecting straight lines, also occur in the resistance values measured for the mixtures of the systems $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ or $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Kink points on the $\lg w - (1/T)$ curve therefore do not automatically indicate dissociation, and conversely such a kink point may disappear due to the dissociation process (see solid curve II, Fig. 2).

However, a useful conductimetric measurement setup for observing the dissociation process can result if instead of one pair of electrodes, one arranges two pairs of electrodes in the melt, one a certain distance above the other. Here one must be sure to provide the same amount of melt above and below the electrodes, for a uniform development of lines of flux. In such an arrangement, when dissociation occurs with subsequent /304
sedimentation in the spaces between the two pairs of electrodes,

different compositions and thus different resistance values must develop. If the original mixture is within the dissociation field of the graph of state and the sedimentation rate is high, the two boundary phases will collect increasingly in the electrode spaces. The resistance values measured here as a function of temperature must finally correspond to the values of these two boundary phases. Such behavior is reproduced in curve 3, Fig. 2. One can see how at the dissociation point the resistance values on the upper (R_O) and lower (R_U) pair of electrode diverge, finally yielding values corresponding to the two boundary phases (their composition now almost invariable with temperature). But the situation is different when the composition of the original melt approaches the boundary zone of the dissociation range. The more this occurs and the steeper the boundary curves of dissociation in the tx graph, the less the amount of the precipitating second phase will be and thus the less the difference in differentiation between the two pairs of electrodes. If sedimentation or flotation is rapid, the small amounts of the heavy phase would completely fall to the bottom or those of the lighter phase rise to the top. Thus in the end, a single phase would be present in either electrode space, and a differentiation of resistance values will only occur when the amount of the second phase is so great that it reaches into the electrode space of the upper or lower electrode. However, if sedimentation is incomplete, as it almost always may be, a certain sedimentation equilibrium will develop, so that more or less varying differentiation still occurs in the two electrode spaces.

One can see from the above that the size and arrangement of the two pairs of electrodes in the melts influences the execution of the procedure. Therefore, experiments were conducted with two different measurement cells to clarify other experimental difficulties.

The first contains two concentric platinum band ring

electrodes 10 mm wide. Distance between individual electrodes and electrode pairs = 10 mm. With a crucible ID 28 mm, therefore, a melt depth of at least 35 mm was necessary. Moreover, there were constant difficulties with insulating the electrode leads against the melt and seating the electrodes uniformly.

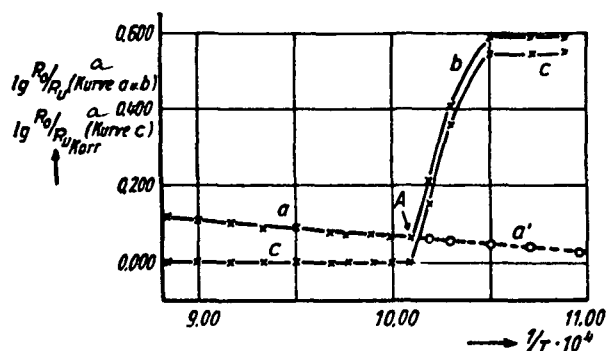
/305

The second measurement cell, which was finally adopted, contains Pt/Rh electrodes (20% rhodium) only 5 mm high (10 mm wide, 0.8 mm thick) in clay crucibles 70 mm deep with 28 mm ID. To the back wall of these electrodes, Pt/Rh rods (1.2 mm diameter, 50-70 mm long) were welded as holders. These holders were led through boreholes (8 resp. 18 mm from the edge of the crucible bottom) and pulled up on the outer wall of the crucible. There, as in the boreholes, they were cemented with especially finely powdered Marquardt mass. The Pt leads were connected to these holders. The vertical distance between the two electrode pairs offset 90° from each other was 5 mm, the distance between electrodes was 20-24 mm. The melt level was thus only ca. 20 mm (from the edge of the crucible bottom). The electric resistance of both pairs of electrodes including the leads was the same (1.3 Ω at 20°C, 2.55 Ω at 1000°C) and was negligible. Since the surface state of the electrodes affects conductivity measurements, in contrast to the first measurement cell freshly polished surfaces could always be used in the second case. Platinum-coating or pickling with aqua regia or potassium hydrogen sulfate melts proved unfeasible.

Above the measurement cell, a heat insulator of Marquardt mass was applied. The clay well to receive the thermocouple well was located on the inner wall of the crucible in measurement cell 2, and the measurement point was between the two electrode pairs. In the first measurement point the thermocouple was introduced into the clay tube containing the inner electrodes. Position of measurement point as above.

Fig. 3. Dependency of resistance ratio R_0/R_u or R_0/R_u corr upon temperature for mixture 3 (70% B_2O_3 , 5% SiO_3 , 25% PbO). $Kor(r) = corr.$

Key:
a. curve



An electrical tube oven with a platinum-rhodium wire inner coil and a sufficient constant-temperature zone served to heat measurement cell 2. By contrast, a corresponding electric oven in crucible form was used to heat measurement cell 1. Therefore, given the greater charging depth here, a temperature gradient from the upper to the lower pair of electrodes was unavoidable. Both ovens had thermoelectric thermostat arrangements.

Besides selecting the right measurement cell, the following additional problem existed in performing measurements with the two pairs of electrodes. Since even with the second cell it is impossible to arrange and install the two pairs of electrodes in the cell so uniformly that the same resistance capacities develop, the ratio of R_0 to R_u varied more or less from 1. Our measurements yielded R_0/R_u values of ca. 1 to ca. 1.3. This resistance ratio should be independent of temperature in homogeneous melts. This was also the case in the experiments performed in measurement cell 2 (tube oven) with B_2O_3 , $K_2Si_4O_9$, $PbO-B_2O_3$ and $PbO-B_2O_3-SiO_2$ mixtures, except for some ternary mixtures in which a weak temperature dependency of this value was observed (see Fig. 3, curve a).

We have no explanation for this. Certainly a temperature gradient resulting from the heaters cannot be the cause, as it was with the measurements in measurement cell 1 (crucible oven).

Determination of the true dissociation temperature is also /306 not impeded by such a temperature gradient (since other ovens were often unavailable) and possible resulting thermal flows which might inhibit the sedimentation process, provided only, as in the present case, that the temperature measurement point lay within the temperature gradient. This was confirmed by comparative measurements in both arrangements. However, to determine the true R_U values, temperature changes had to be taken into account in the R_O/R_U ratio as follows. By the formula of Rasch and Hinrichsen, the following must apply for a limited temperature range:

$$\lg R_O/R_U = B/T + C.$$

Therefore the resistance ratio R_O/R_U (mean from 3 to 6 determinations) measured at the individual temperatures was graphed against $1/T$ (Fig. 3). The line a corresponds to the homogeneous melt. Its slope will be greater, the greater the effective temperature gradient. At the dissociation temperature, the straight line kinks (branch b), while the extension of line a beyond A (a') corresponds to the values of R_O/R_U that would appear if no dissociation occurred $(R_O/R_U)_{\text{corr}}$. From these values, therefore, one can calculate a corrected R_U value $(R_U)_{\text{corr}}$ for the lower electrode pair:

$$R_U \cdot (R_O/R_U)_{\text{corr}} = R_U \text{ corr.}$$

The $R_U \text{ corr}$ values thus represent the resistance values measured on the lower electrode pair, referred to the capacity of the upper pair of electrodes. As long as the melt is homogeneous, therefore, $R_O/R_U = 1$, $\lg R_O/R_U = 0$ (curve c, Fig. 3). The degree of dissociation thus results from the kink angle between the line c and the zero line (see Fig. 5).

In single-substance melts and homogeneous multi-substance melts, therefore, $R_O/R_U \text{ corr} = 1$ over the entire temperature range (see curves in Fig. 1). When there is dissociation, accordingly, these resistance-temperature curves split into 2

branches (see Fig. 2), with the dotted branch representing the values for R_u corr.

For resistance measurements proper the measurement cells were installed in a Wheatstone bridge (supply voltage 3.5 volts AC 50 Hz). Since during the measurement itself no changes in capacity occur in the cell, parallel connection of a capacitor could be omitted. The bridge voltage was not measured directly but amplified by a tube amplifier. (AFZ tube with 1:4 transformer at outlet). The secondary coil of the transformer was connected to a voltmeter (Ruskavo 5) as a null indicator set and calibrated to the center of the scale.

/307

2. Experimental Procedure

Measurements were performed on pre-melted, homogenized mixtures of the original components. In general, enough substance was weighed into measurement cell 2 that ca. 16.3 cm^3 of melt was available. Then it was heated to a temperature 80 to 100°C above the anticipated dissociation temperature. At a constant temperature, at 10-minute intervals the resistance was then read alternately from the upper and lower pairs of electrodes until the values were constant. For a transition from one temperature down to another ca. 10 to 30°C lower, this usually took an hour. The achievable dissociation state (see above) thus sets in quickly (1 hour). To determine the temperature coefficient of the change in conductivity before and after crossing the dissociation temperature boundary, the resistance values of a mixture were measured continuously at 6 to 12 temperatures, each 10 to 30°C lower than the last. Such an experiment thus lasted up to 15 hours, and its course is characterized by step curves as in Fig. 4, with R_0 and R_u corr or their logarithms graphed vs. time. Here dissociation appears as spreading between the steps. The exact location of the dissociation temperature results from the kink points determined as in Fig. 3 (see Fig. 5).

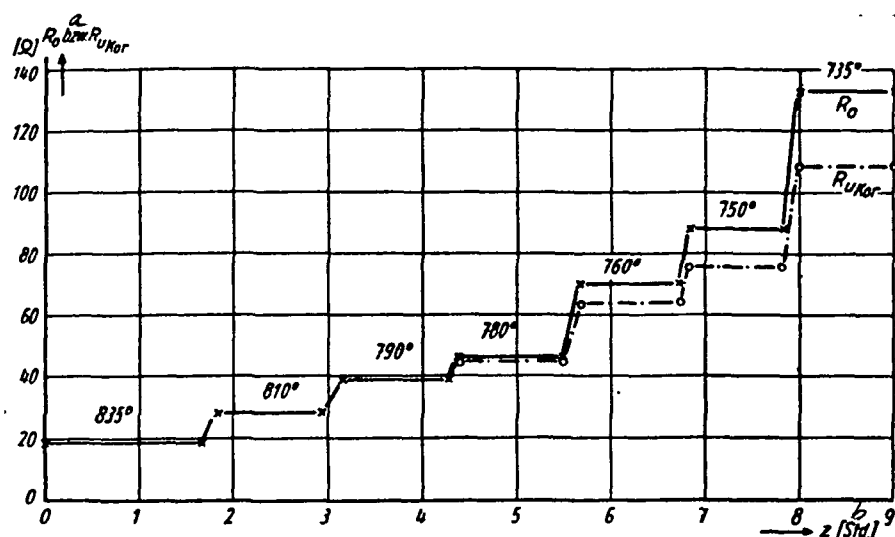


Fig. 4. Mixture IV. (64% B_2O_3). Kor(r) = corr.

key: a. bzw = respectively

b. hours

/308

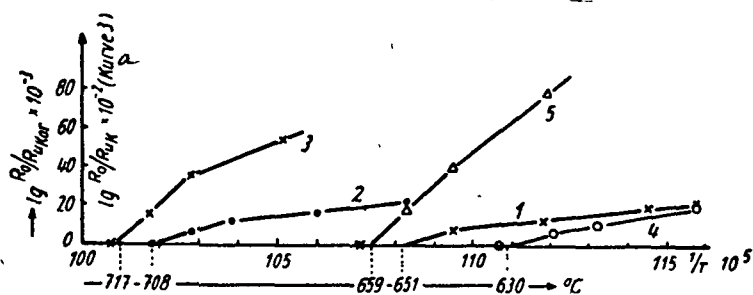


Fig. 5. Dependency of resistance ratio R_0/R_u or R_0/R_u corr upon temperature for dissociable mixtures of the system $PbO-B_2O_3-SiO_2$. Kor(r) = corr.

Key: a. curve

After one experiment was completed, the mixture was reheated; the next mixture was adjusted by adding lead oxide, quartz or boron oxide, and was measured after homogenization.

Table 1.

Nr. ^a	Gew.-% B ₂ O ₃ ^b	%PbO	Entmisch. temp. ^c	Widerstands-Temp. Verhalten ^d
I	90	10	770	vgl. Kurve I, Bild 2 ^e
II	80	20	784	vgl. Kurve II, Bild 2 ^e
III	70	30	785	—
IV	64	36	783	—
V	60	40	770	—

Key:

a. No.

b. Wt% B₂O₃

c. dissociation temperature

d. resistance temp. behavior

e. see curve ..., Fig. 2

Finally it was re-heated and the thin melt was poured out. Then the crucible was cleaned with conc. caustic soda.

For almost every test series, the measurement cell had to be set up anew. Thus a determination of the cell constant for each case was omitted. The measured conductivity values therefore do not represent absolute values; nor is this necessary for the intended purpose, since the dissociation effect is already apparent from the relative changes in conductivity.

3. System PbO-B₂O₃

Original substances: Lead oxide p.a. and molten boron oxide p.a. Table 1 shows the dissociation temperatures determined in measurement setup 1 for five mixtures, which were melted with a 2% excess of B₂O₃ because of the volatility of boron oxide. Figure 6 allows a comparison with the values determined by Geller and Bunting [3] using the quenching method.

As can be seen, these values differ especially at the lateral boundaries. Therefore the values obtained by the quenching method are possibly not free of concentration shifts.

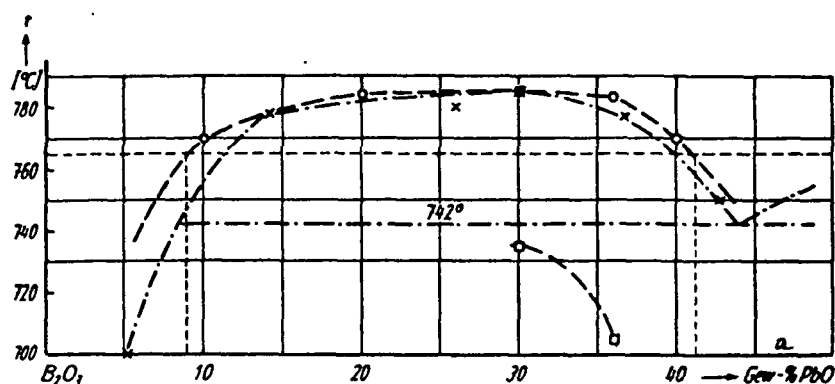


Fig. 6. Dissociation curves for the system $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$. --- x values of Geller and Bunting, ---o our own values, ---□ our own values with added 1.6% SiO_2 and 2.3% Al_2O_3 . Key: a. wt% PbO

It should also be noted that dissociation into the 2 liquid phases (glasses) can also occur below the monotectic of 742°C (Geller, Bunting, Fig. 6): melt B \rightarrow $\text{PbO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ + melt A.

We can decide as follows whether complete dissociation into two separate layers occurs, or whether a sediment equilibrium develops, obeying Stokes' formula, with more or less large droplets of the less abundant phase in the other phase: Assuming complete separation into two layers, from the crucible dimensions, employed amounts of substance and boundaries of the mixing gap one can calculate when the upper electrode pair (for boron oxide-rich mixtures) or the lower pair (for lead oxide-rich mixtures) should reproduce the conductivity values of the purely homogeneous boundary layers. But it developed that in all cases the values found for the same temperatures still depended on the original mixing ratio.

Thus there can have been no complete separation into 2 liquid layers. One can calculate to what extent the remaining emulsion differs from complete stratification if the conductivity of the boundary melts is known; but this can be calculated from

the temperature and concentration dependency of the resistances determined for the individual homogeneous melts. In the PbO-B₂O₃ mixtures the constants b and c in the formula of Rasch and Hinrichsen proved to be proportional to the PbO content, within limits, e.g. of 10-20 mol% PbO. Thus, e.g. for the two layers in equilibrium at 765°C (upper layer with 8.8 wt% PbO, lower layer with 41.2% PbO, Fig. 6), the resistances can be calculated as 320 and 37.2 Ω, while the original melt (30% PbO, 70% B₂O₃) has /310 a value of 84 Ω. If one designates the percentages of heavy and light phase as x and y, from the relationship

$$320 x + 37.2 y = 84 \cdot 100$$

one gets x = 16.5%, i.e. 16.5% of the lighter phase appears between the upper electrode pair. But according to the lever relationship, this should be 34.4%, i.e. sedimentation or flotation has been incomplete, and the achieved degree of sedimentation is only 48%.

/311

Melts III and IV (Table 1) were also studied in measurement cell 2, but using Pythagoras crucibles which were attacked. The amounts of dissolved SiO₂ and Al₂O₃ were 1.64 resp. 2.25%. The values measured with mixture 4' for R₀ and R_u corr as a function of temperature appear in curve 4' of Fig. 2. Here the differences caused by dissociation are still less because of the mixing gap spreading considerably in the quaternary system (analogously to the ternary system PbO-B₂O₃-SiO₂, see Fig. 7). The found dissociation temperatures (see squares, Fig. 6) are 45 resp. 75°C lower than in the pure binary system. This is in accord with the finding obtained with the system PbO-B₂O₃-SiO₂.

4. System PbO-B₂O₃-SiO₂

Original substances as in the system PbO-B₂O₃, plus pure quartz sand. All investigated mixtures were melted at 1000°C with an addition of 1% lead and 2% boron oxide to compensate for

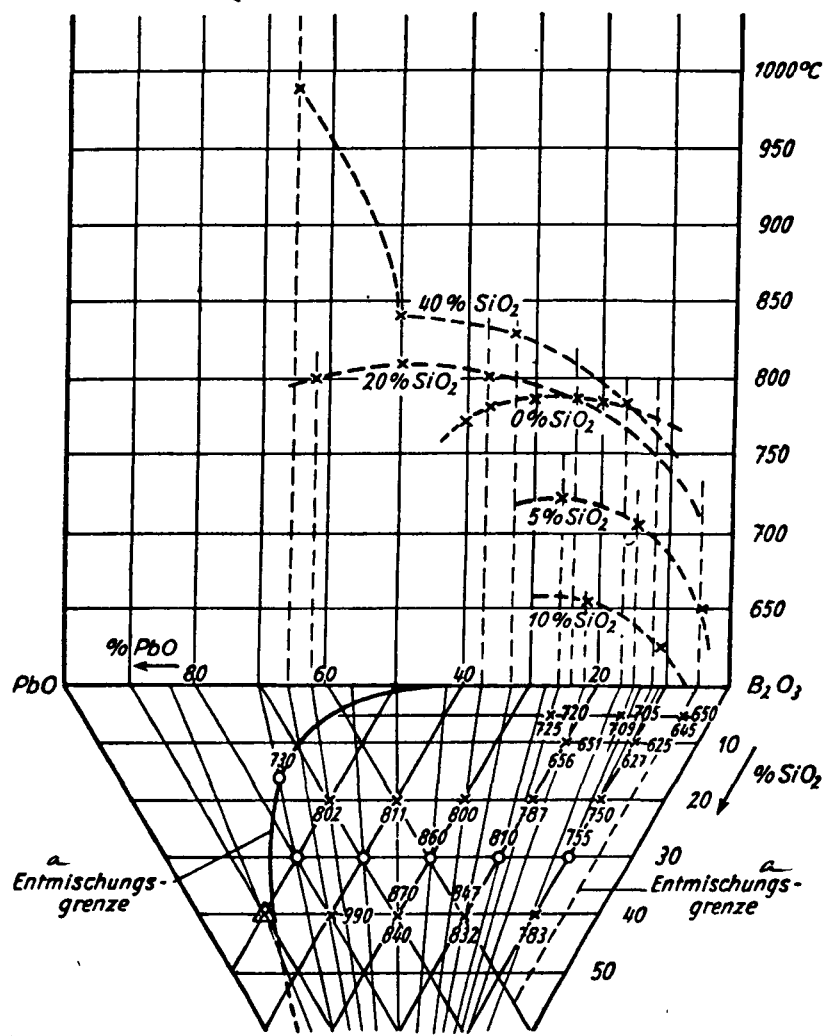


Fig. 7. Dissociation range in system $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Dissociation temperature: \times optical method, \times 800 conductimetric method, \circ 800 quenching method.
Key: a. dissociation boundary

volatility. The measured resistance values R_0 and R_u corr appear in curves 1 to 7, Figs. 1 and 2. The associated compositions and dissociation temperatures are listed in Table 2, along with the optically determined turbidity temperatures (Column 2). The agreement between the two is relatively good.

Table 2. Dissociation temperatures.

Nr. ^a	Mischung ^b	1 kondukt. ^c	2 optisch ^d
1	90% B ₂ O ₃ : 5% SiO ₂ : 5% PbO	650	645
2	80% B ₂ O ₃ : 5% SiO ₂ : 15% PbO	705	709
3	70% B ₂ O ₃ : 5% SiO ₂ : 25% PbO	720 (717)	725
4	80% B ₂ O ₃ : 10% SiO ₂ : 10% PbO	625 (630)	627
5	70% B ₂ O ₃ : 10% SiO ₂ : 20% PbO	651 (659)	656
6	20% B ₂ O ₃ : 40% SiO ₂ : 40% PbO	990 ^e	nicht feststellbar ^f
7	10% B ₂ O ₃ : 40% SiO ₂ : 50% PbO	keine Entm.	

Key:

a. No.

c. conductimetry

e. no dissociation

b. mixture

d. optical

f. not determinable

Figure 7 shows that adding 5 and 10% SiO₂ greatly lowers the dissociation temperature in the system B₂O₃-PbO, while the temperature rises extremely high for the high-SiO₂ mixture 6. Therefore, for further mixtures with 20% and 40% Si contents, the dissociation temperatures were determined optically and these 312 values, as well as those obtained by Geller and Bunting [5] with the quenching method, were graphed in Fig. 7. One can see that the dissociation "dome" of the tx graph for the system PbO-B₂O₃-SiO₂ must be traversed by a valley near the PbO-B₂O₃ side. Figure 7 also shows that the values determined by Geller and Bunting using the quenching method often differ considerably, e.g. for the following measurements:

	our meas.	G. and B.
40% B ₂ O ₃ , 40% SiO ₂ , 20% PbO	832°	845/50°
30% B ₂ O ₃ , 40% SiO ₂ , 30% PbO	840°	865-75°

This is also proof that the values obtained by the quenching method must be checked by other methods.

It is characteristic for the tx section at 40% SiO_2 (see Fig. 7) that here the curve of the dissociation temperatures presents a sharp kink (unless this is caused by the changing experimental method). The mixture with 20% B_2O_3 and 40% PbO has the high dissociation temperature of 990°C . The conductivity measurement on the adjacent mixture with 10% B_2O_3 and 50% PbO (see triangular point in Fig. 7), which is outside the dissociation range, proves that this is truly a dissociation, not a primary crystallization. It developed that with this mixture, the resistance ratio R_0/R_U , which is constant in the temperature range from 1080 to 640°C , presented a point of discontinuity at 860°C . This temperature was kept constant 12 hours over night, whereupon the resistance ratio R_0/R_U had declined from 1.33 to 1.24 for the same value of R_0 . This is in contrast to all other measurements in the dissociation range (see Sec. 3). This increase in the R_U value over 12 hours can only be interpreted by assuming that tridymite precipitated over this time had sedimented.

Primary crystallization can thus be distinguished from dissociation by this time effect, using resistance measurements in the described setup.

Our thanks to the German Research Association for providing funds for this work.

REFERENCES

- [1] H.P. Hood and M.E. Nordberg, C.A. 31, 2766 (1937); Can. Pat. 364,157, Corning Glass Works N.Y.; German Reichspatent No. 645,128 (1937); see also W. A. Weyl, Angew. Chem. 63, 86 (1951).
- [2] L. Shartsis, S. Spinner and W. Capps, J. Amer. Ceram. Soc. 35, 155, 169 (1952).
- [3] R.F. Geller and E.W. Bunting, J. Res. Nat. Bur. Standards 18, 585 (1937).
- [4] E. Rasch and F. Hinrichsen, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 14, 41 (1908).
- [5] R.F. Geller and E.N. Bunting, J. Res. Nat. Bur. Standards 23, 275 (1939).